

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 772 291

②① N° d'enregistrement national : 97 16041

⑤① Int Cl⁶ : B 08 B 3/10, H 01 L 21/306

①② DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.12.97.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 18.06.99 Bulletin 99/24.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : SGS THOMSON MICROELECTRO-
NICS SA Societe anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : DERIE MICHEL et SEVERAC DIDIER.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET DE BEAUMONT.

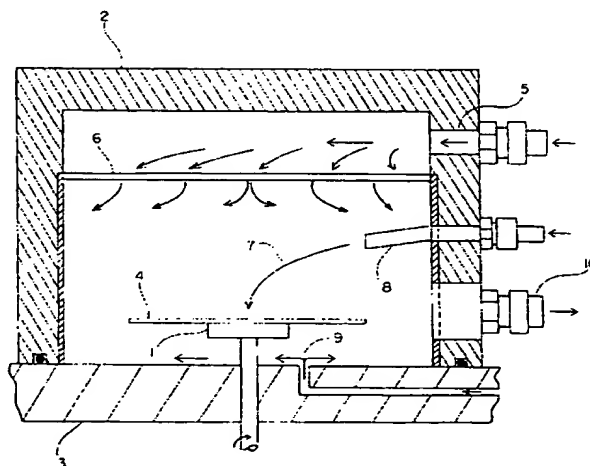
⑤④ PROCÉDE DE NETTOYAGE D'UN POLYMERE CONTENANT DE L'ALUMINIUM SUR UNE PLAQUETTE DE
SILICIUM.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de nettoyage d'une
plaquette de semiconducteur recouverte d'oxyde de sili-
cium, surmontée d'une couche d'aluminium dans laquelle
des motifs sont formés par gravure sous plasma de l'alumi-
nium, cette gravure provoquant la formation d'un polymère
comprenant notamment de l'aluminium et du carbone sur
les parois sensiblement verticales desdits motifs, consistant
à faire tourner la plaquette dans son plan autour de son axe,
dans une enceinte sous une atmosphère contrôlée, à tem-
pérature ambiante, comprenant les étapes suivantes:

faire tourner la plaquette à une vitesse comprise entre
500 et 2000 tours par minute dans une enceinte remplie
d'azote;

arroser la plaquette d'eau, sensiblement au centre de la
plaquette ; introduire de l'acide fluorhydrique pendant une
durée de nettoyage déterminée, en maintenant l'arrosage;
et

rincer la plaquette en continuant l'arrosage pour élimi-
ner toute trace d'acide fluorhydrique de la plaquette, à l'is-
sue de la durée de nettoyage.



FR 2 772 291 - A1



**PROCÉDÉ DE NETTOYAGE D'UN POLYMÈRE CONTENANT DE L'ALUMINIUM
SUR UNE PLAQUETTE DE SILICIUM**

La présente invention concerne le nettoyage d'une plaquette de semiconducteur et plus précisément le nettoyage d'une plaquette de semiconducteur présentant après une gravure sous plasma des traces d'un polymère résiduel contenant notamment de
5 l'aluminium.

La fabrication de circuits intégrés à partir de plaquettes de silicium nécessite de nombreuses étapes de gravure et d'implantation de divers matériaux selon certains motifs prédéterminés. Une étape particulière consiste à créer sur une surface
10 d'oxyde de silicium des motifs composés d'aluminium. L'oxyde de silicium est classiquement dopé au bore et au phosphore (BPSG). Lors de cette étape, une couche uniforme d'aluminium est déposée sur toute la surface de l'oxyde de silicium puis cette couche d'aluminium est recouverte d'une couche uniforme de résine photo-
15 sensible dans laquelle sont formés, par un procédé classique de photolithogravure, les motifs que l'on veut reproduire sur l'aluminium.

La plaquette est ensuite soumise à une gravure sous plasma qui va attaquer l'aluminium de manière anisotrope dans une
20 direction sensiblement perpendiculaire à la surface de la plaquette et former les motifs désirés dans l'aluminium. Cette opé-

ration de gravure sous plasma consiste à creuser des trous verticaux de sections variées dans l'aluminium. A la fin de la gravure, on constate qu'une mince pellicule composée notamment d'un polymère comprenant de l'aluminium, du bore, du chlore, et du carbone s'est déposée sur les parois sensiblement verticales du trou.

Cette pellicule conductrice est une source de défauts et on cherche à l'éliminer.

Un procédé classique pour retirer la pellicule de polymère consiste à nettoyer la surface de la plaquette de silicium avec un solvant particulier, disponible sous l'appellation EKC.265. Cette solution présente plusieurs inconvénients. Une opération de nettoyage utilisant ce solvant est relativement longue, ce qui représente un coût notable. Le solvant utilisé est hautement inflammable, et sa manipulation est délicate et coûteuse. De plus le solvant utilisé est susceptible de nuire à l'environnement. Il doit être recyclé avec de grandes précautions, ce qui est long et coûteux. On cherche donc à éviter l'utilisation de ce solvant.

Un autre procédé de nettoyage consiste à soumettre la plaquette à une atmosphère corrosive composée d'acide fluorhydrique gazeux et de vapeur d'eau pendant un temps déterminé puis à rincer la plaquette avec de l'eau. Un inconvénient de ce procédé est que l'atmosphère corrosive utilisée pour supprimer le polymère attaque fortement la couche d'oxyde de silicium située sous l'aluminium. Il en résulte une augmentation de la hauteur entre la surface supérieure de la couche d'aluminium et la surface supérieure de la couche d'oxyde et éventuellement un percement de la couche d'oxyde. Même en l'absence d'un tel percement, l'augmentation de hauteur susmentionnée correspond à une augmentation de hauteur de marche pour les couches suivantes à former ce qui peut créer des difficultés lors d'étapes suivantes de fabrication, par exemple lors de la planarisation d'une couche diélectrique déposée ultérieurement.

Un objet de la présente invention est de prévoir un procédé permettant de manière économique, rapide et fiable de supprimer la pellicule résiduelle de polymère.

Un autre objet de la présente invention est de prévoir
5 un procédé de nettoyage du polymère résiduel qui n'utilise pas de solvants.

Pour atteindre ces objets, ainsi que d'autres, la présente invention prévoit un procédé de nettoyage d'une plaquette de semiconducteur recouverte d'oxyde de silicium, surmontée d'une
10 couche d'aluminium dans laquelle des motifs sont formés par gravure sous plasma de l'aluminium, cette gravure provoquant la formation d'un polymère comprenant notamment de l'aluminium et du carbone sur les parois sensiblement verticales desdits motifs, consistant à faire tourner la plaquette dans son plan autour de
15 son axe, dans une enceinte sous une atmosphère contrôlée, à température ambiante, comprenant les étapes suivantes :

faire tourner la plaquette à une vitesse comprise entre 500 et 2000 tours par minute dans une enceinte remplie d'azote ;

arroser la plaquette d'eau, sensiblement au centre de
20 la plaquette ;

introduire de l'acide fluorhydrique pendant une durée de nettoyage déterminée, en maintenant l'arrosage ; et

rincer la plaquette en continuant l'arrosage pour éliminer toute trace d'acide fluorhydrique de la plaquette, à
25 l'issue de la durée de nettoyage.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'acide fluorhydrique est introduit dans l'enceinte sous une pression proche de la pression atmosphérique à un débit sensiblement égal à 20 cm³ par minute.

30 Selon un mode de réalisation de la présente invention, la durée de nettoyage est comprise entre 10 et 100 secondes

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'eau est une eau désionisée et le débit d'eau est de 430 cm³ par minute.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, la température de l'enceinte est sensiblement de 30°C.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'oxyde de silicium est dopé au bore et au phosphore et forme un
5 borophosphosilicate.

Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante d'un mode de réalisation particulier faite à titre non limitatif en relation avec la figure 1, qui
10 représente un exemple de dispositif permettant de mettre en oeuvre la présente invention.

La figure 1 représente une vue très schématique d'une tournette 1 disposée dans une enceinte 2-3. La plaquette de semi-conducteur 4 que l'on veut nettoyer est posée, sensiblement cen-
15 trée, sur le plateau de la tournette 1 et maintenue sur ce plateau, par exemple par aspiration.

De l'acide fluorhydrique gazeux dilué dans de l'azote est introduit dans l'enceinte 2-3 par un orifice d'arrivée 5, puis il traverse une paroi poreuse 6 et arrive sur la plaquette
20 de semiconducteur 4.

Un jet d'eau pure 7 arrive dans l'enceinte 2-3 sur la plaquette de semiconducteur 4 par une buse 8. La forme de la buse 8 et le débit du jet d'eau 7 sont calculés de telle manière que le jet d'eau 7 touche sensiblement le centre de la plaquette 4.

25 Un flux d'azote gazeux entre dans l'enceinte 2-3 depuis un orifice 9 situé sous la plaquette 4. La fonction du flux d'azote est principalement d'empêcher l'acide fluorhydrique diffusant depuis la paroi 6 de passer sous la plaquette 4 et d'attaquer la face inférieure de la plaquette 4, mais il sert également
30 avant le début du nettoyage à chasser de l'enceinte d'éventuels gaz résiduels et, après le nettoyage, à sécher la plaquette.

Une buse d'évacuation 10 permet de renouveler l'atmosphère de l'enceinte 2 et de réguler la pression dans l'enceinte à environ les deux tiers de la pression atmosphérique.

La plaquette 4 est recouverte d'un isolant fluable, tel que de l'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore (borophosphosilicate ou BPSG), surmonté notamment de motifs dont chacun est composé d'aluminium. Ces motifs ont été obtenus par gravure sous plasma et au moins un polymère résiduel composé notamment de bore, de chlore, d'aluminium et de carbone recouvre les parois sensiblement verticales de ces motifs. La plaquette 4 est posée, sensiblement centrée, sur la tournette, face gravée tournée vers le haut. Une fois la plaquette 4 maintenue sur la tournette 1, la tournette 1 est mise en rotation à une vitesse comprise entre 500 et 2000 tours par minute tandis que l'enceinte est remplie d'azote afin d'éliminer tout gaz atmosphérique indésirable. Une fois la vitesse de la tournette 1 établie et l'enceinte emplie d'azote, un flux d'azote étant établi entre l'orifice 9 et la buse d'évacuation 10, un jet d'eau 7 est envoyé sensiblement au centre de la plaquette 4. Le débit du jet d'eau 7, ainsi que la forme de la buse 8 permettant d'introduire le jet d'eau 7 dans l'enceinte 2-3 sont réglés non seulement pour que le jet d'eau 7 touche la plaquette 4 en son centre mais aussi pour que la plaquette 4 soit recouverte sensiblement uniformément d'une mince pellicule d'eau. A titre d'exemple, ce débit d'eau peut correspondre au débit d'eau utilisé de manière classique pour le rinçage d'une plaquette de semiconducteur après une étape de gravure par des gaz corrosifs.

Une fois que la plaquette 4 est recouverte de manière sensiblement uniforme d'une pellicule d'eau, de l'acide fluorhydrique gazeux HF est introduit dans l'enceinte 2-3 par la buse 5, par exemple à un débit sensiblement égal à 20 cm^3 par minute pendant un temps compris entre 10 et 100 secondes.

L'acide fluorhydrique gazeux est introduit dans l'enceinte 2-3 sous une pression permettant un contrôle du débit du gaz, légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Après avoir arrêté l'introduction d'acide fluorhydrique gazeux, on rince la plaquette en la laissant tourner sous le jet

d'eau pendant un temps suffisant pour que toute trace d'acide fluorhydrique soit éliminée de la surface de la plaquette.

A l'issue du rinçage, on coupe l'arrivée d'eau et on laisse la plaquette tourner un temps suffisant pour qu'elle sèche. On augmente la vitesse de rotation pour sécher par centrifugation.

L'ensemble des opérations peut avoir lieu à température ambiante, soit approximativement 30°C.

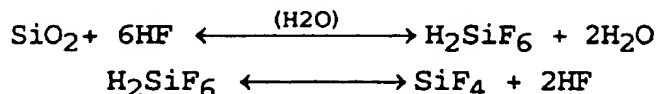
Des mesures ont établi que selon la présente invention, l'oxyde de silicium n'est attaqué que sur une épaisseur d'environ 4 nanomètres, contre 40 nanomètres environ avec le procédé antérieur utilisant de l'eau sous forme gazeuse. Une telle réduction de l'érosion subie par l'oxyde de silicium diminue sensiblement les chances de percement de la couche de l'oxyde, et augmente ainsi la fiabilité du processus de nettoyage.

On observe sur les lots de plaquettes nettoyés selon la présente invention une disparition totale du polymère résiduel.

La présente invention permet donc d'effectuer en une seule étape un nettoyage des polymères résiduels comprenant de l'aluminium apparaissant lors de la gravure sous plasma d'une couche d'aluminium recouvrant une couche d'oxyde de silicium dopé au bore et au phosphore, tout en diminuant sensiblement les risques de percement de la couche d'oxyde.

Bien que les raisons pour lesquelles la présente invention entraîne une telle amélioration de résultats par rapport à l'art antérieur ne puissent être démontrées avec certitude, les inventeurs pensent que les hypothèses suivantes peuvent être retenues.

La réaction chimique entre l'acide fluorhydrique et l'oxyde de silicium est une réaction en deux étapes :



La première étape a besoin d'une certaine quantité d'eau pour être amorcée. Par contre, la présence d'eau en excès sous forme liquide permet de déplacer fortement l'équilibre chi-

mique vers la gauche. De plus, la dilution du HF dans le film d'eau liquide diminue la concentration du HF dans la première étape ce qui ralentit également la réaction vis à vis de la résine tout en permettant une attaque suffisante des polymères
5 résiduels.

Ce ralentissement de la réaction dû à une saturation en eau peut expliquer que lorsque selon la présente invention on recouvre la plaquette d'eau, l'attaque de la couche de borophosphosilicate par l'acide fluorhydrique est plus lente que lorsque
10 l'eau n'est présente que sous forme gazeuse.

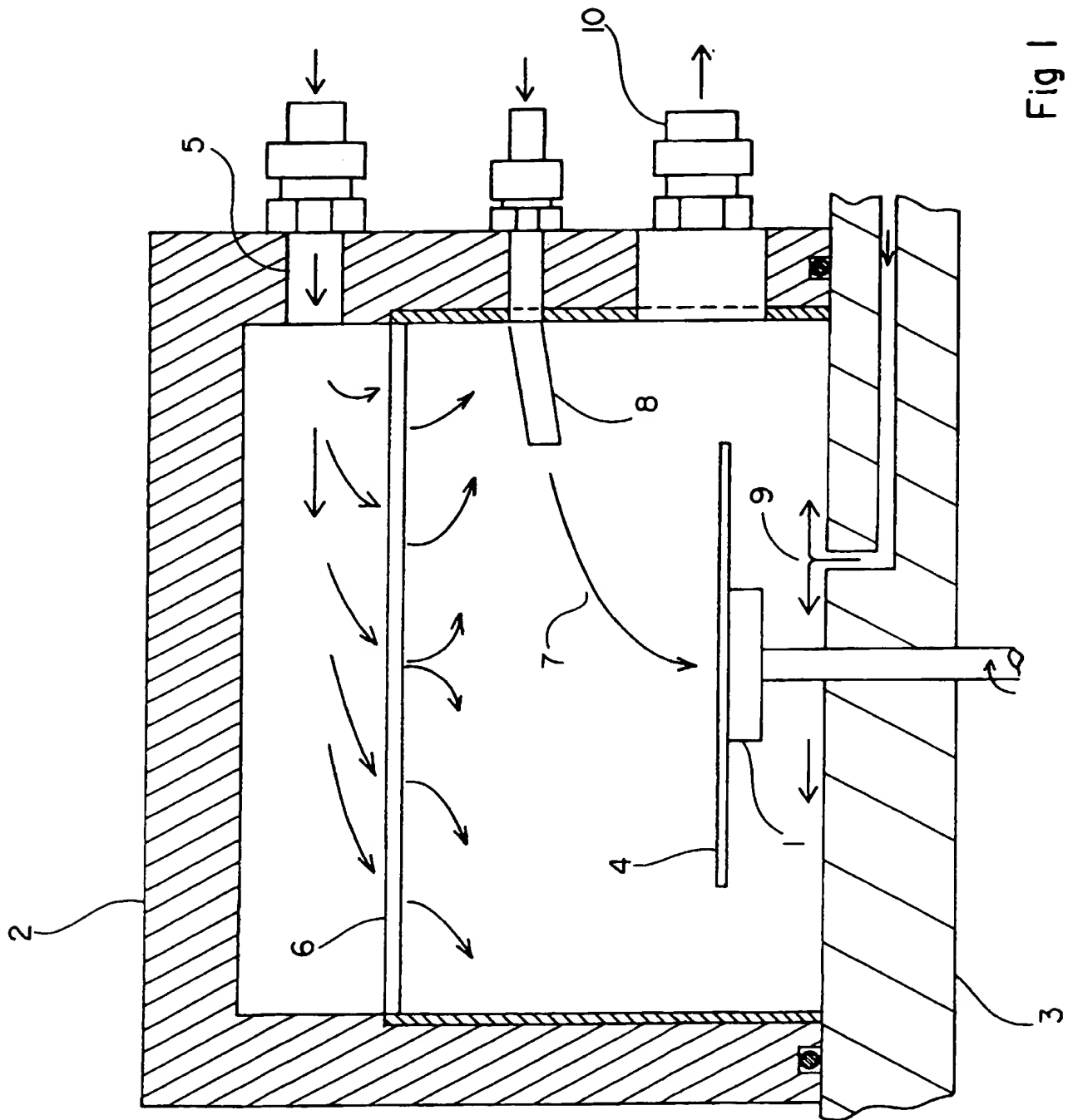
Enfin, la présence d'eau liquide ne semble pas diminuer l'attaque par l'acide fluorhydrique de la pellicule de polymère résiduel composé de bore, de chlore, d'aluminium et de carbone et lors du nettoyage d'une plaquette selon la présente invention, le
15 polymère résiduel disparaît complètement.

La présente invention a été décrite en relation avec un dispositif permettant de traiter une plaquette de silicium, mais l'homme de l'art appliquera aisément les descriptions ci-dessus à un dispositif permettant de traiter plusieurs plaquettes en même
20 temps.

REVENDICATIONS

1. Procédé de nettoyage d'une plaquette de semiconducteur recouverte d'oxyde de silicium, surmontée d'une couche d'aluminium dans laquelle des motifs sont formés par gravure sous plasma de l'aluminium, cette gravure provoquant la formation d'un polymère comprenant notamment de l'aluminium et du carbone sur les parois sensiblement verticales desdits motifs, consistant à faire tourner la plaquette dans son plan autour de son axe, dans une enceinte sous une atmosphère contrôlée, à température ambiante, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 5 faire tourner la plaquette à une vitesse comprise entre 500 et 2000 tours par minute dans une enceinte remplie d'azote ;
arroser la plaquette d'eau, sensiblement au centre de la plaquette ;
introduire de l'acide fluorhydrique pendant une durée de nettoyage déterminée, en maintenant l'arrosage ; et
15 rincer la plaquette en continuant l'arrosage pour éliminer toute trace d'acide fluorhydrique de la plaquette, à l'issue de la durée de nettoyage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide fluorhydrique est introduit dans l'enceinte sous une pression proche de la pression atmosphérique à un débit sensiblement égal à 20 cm^3 par minute.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la durée de nettoyage est comprise entre 10 et 100 secondes
- 25 4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'eau est une eau désionisée et que le débit d'eau est de 430 cm^3 par minute.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de l'enceinte est sensiblement de 30°C .
- 30 6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'oxyde de silicium est dopé au bore et au phosphore et forme un borophosphosilicate.

Fig 1



INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 552164
FR 9716041

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	US 5 487 398 A (OHMI ET AL) 30 janvier 1996 * abrégé * * colonne 6, ligne 27 - ligne 64 * * colonne 13, ligne 21 - colonne 14, ligne 67; figures *	1,3,4
A	EP 0 753 884 A (TOKYO ELECTRON LIMITED) 15 janvier 1997 * abrégé * * colonne 4, ligne 16 - ligne 31 * * colonne 5, ligne 40 - colonne 6, ligne 46 * * colonne 10, ligne 1 - colonne 11, ligne 39; figures *	1,4
A	US 5 303 671 A (KONDO ET AL) 19 avril 1994 * abrégé * * colonne 5, ligne 8 - colonne 6, ligne 29; figures *	1,3
A	US 5 571 367 A (NAKAJIMA ET AL) 5 novembre 1996 * abrégé * * colonne 1, ligne 14 - ligne 60 * * colonne 3, ligne 50 - colonne 5, ligne 36; figures *	1,3
A	US 5 678 116 A (SUGIMOTO ET AL) 14 octobre 1997 * abrégé * * colonne 5, ligne 15 - colonne 7, ligne 16; figures *	1,4
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6) H01L B08B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
26 août 1998		Van der Zee, W
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		

1

EPO FORM 1503 02.02 (P04C13)